



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 2 日
Date of Application:

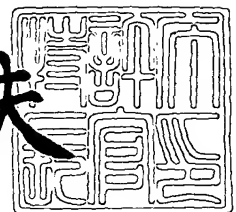
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 7 1 3 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 6 7 1 3 8]

出 願 人 双 葉 電 子 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 3 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 0 6 9 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 0207014P

【提出日】 平成14年 9月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

 【氏名】 高橋 尚光

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

 【氏名】 稗田 茂

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

 【氏名】 鶴岡 誠久

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

 【氏名】 田中 哲

【特許出願人】

 【識別番号】 000201814

 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9

 【氏名又は名称】 双葉電子工業株式会社

 【代表者】 西室 厚

【代理人】

 【識別番号】 100067323

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西村 教光

 【電話番号】 03-3591-3773

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 016687

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809769

【プルーフの要否】 要

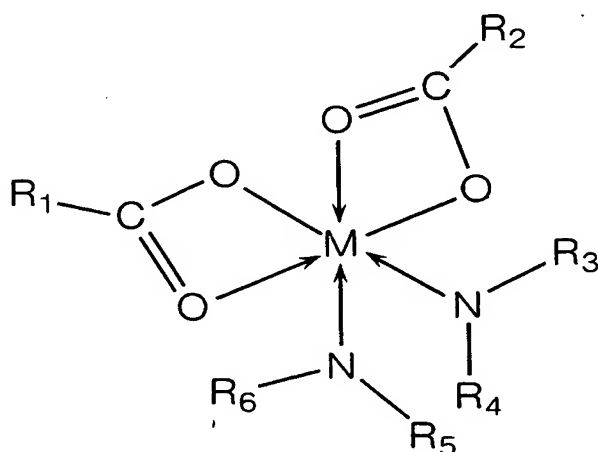
【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機EL用捕水剤及び有機EL素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記化学式（化1）で示される化合物を主成分とすることを特徴とする有機EL用捕水剤。

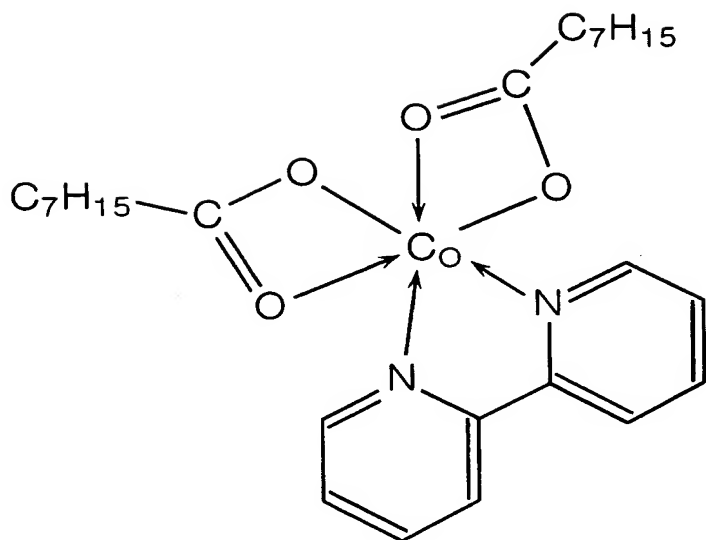
【化1】



（式中、R1，R2，R3，R4，R5，R6はそれぞれ独立に水素、炭素数1個以上のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、複素環基であるか、又は前記各基の水素の少なくとも一部をハロゲン元素で置換した物であり、中心金属Mは配位数が6の金属である。）

【請求項2】 下記化学式（化2）で示される有機金属化合物を主成分とすることを特徴とする請求項1記載の有機EL用捕水剤。

【化 2】



【請求項 3】 有機 EL 発光部が配設されたガラス基板と、前記有機 EL 発光部を覆い、前記ガラス基板を封止する封止キャップからなる気密容器と、前記気密容器内に設けられた捕水剤を有する有機 EL 素子において、

前記捕水剤が請求項 1 記載の前記化学式（化 1）又は請求項 2 記載の前記化学式（化 2）で示される化合物で構成されたことを特徴とする有機 EL 素子。

【請求項 4】 前記捕水剤が前記気密容器の内壁に膜状に形成されたことを特徴とする請求項 3 記載の有機 EL 素子。

【請求項 5】 前記捕水剤が前記気密容器の内部の所定範囲に粉体の形態で設けられたことを特徴とする請求項 3 記載の有機 EL 素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機 EL 素子に関するものであり、特に長期にわたって水分や酸素の影響がなく安定した発光特性を維持するために有機 EL 素子内に設ける捕水剤の改良に係るものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に有機 EL 素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜である有機 EL 層を陽極

と陰極との間に挟んだ積層体の発光部構造を有し、前記蛍光性有機化合物を含む薄膜に正孔（ホール）及び電子を注入して再結合させることにより励起子（エキシトン）を生成させ、この励起子が失活する際の光の放出（蛍光・燐光）を利用する自発光素子である。

【0003】

ところで、上記有機EL素子の最大の課題は発光部の寿命の改善である。寿命が短い原因として、ダークスポットと呼ばれる非発光ドットの発生がある。この非発光ドットは点灯経過時間とともに成長し、次第に非発光面積が大きくなり、発光部の発光輝度は低下していく。そして、前記非発光部の直径が数10 μm 以上に成長すると目視でも確認できるようになり、ここで製品としての寿命が尽きることとなる。このダークスポットが発生する主原因としては、有機EL素子を構成している有機EL層が密封容器内の水分や酸素と反応して部分的にダークスポットが発生・成長する現象が知られている。

【0004】

そこで、有機EL素子を配設する密封容器内に水分が無い様にすることが必要である。特に発光部に使用する有機材料に水分が無い様に精製処理することが大事である。又、密封容器内に水分が残ることがないように、基板上に発光部を成膜する時に用いる真空チャンバーの内部や、発光部を形成した基板の上面に発光部を覆って封止キャップを取り付ける素子の封止作業等の製作工程において、容器内の水分を極力取り除く様に工夫し、ドライプロセスで有機EL素子の製造が行われている。しかしながら、それでも製造工程から水分を完全に取り去ることができずダークスポットの発生及び成長が皆無にならないのが現状である。

【0005】

このように、有機EL素子の最大の課題は、容器内の水分を完全に無くすことによりダークスポットを根絶するか、又は小さなダークスポットを成長させないことにより、素子としての長寿命化を図ることである。その対策として、市販されている有機EL素子では、容器内に別途乾燥手段である無機系の乾燥剤を設けて封止することで前記問題点の改善を図っている。かかる技術は、本願発明に関連するものであり、例えば下記に示す特許文献1によって公知となっている。

【0006】

さらに、従来の無機系の乾燥手段が粉体であるための問題点を改良して、水分と反応性の高い有機金属化合物を膜状にして捕水層を形成し、化学反応を利用して効果的に水分を捕水し、酸素等を含有しないで、有機EL周辺部におけるダークスポットの発生及び成長を抑えることができる捕水手段を作業性よく形成する技術を、本発明者達は本願発明に関連する下記の特許文献2として開示している。

【0007】

【特許文献1】

特開平9-148066号公報

【特許文献2】

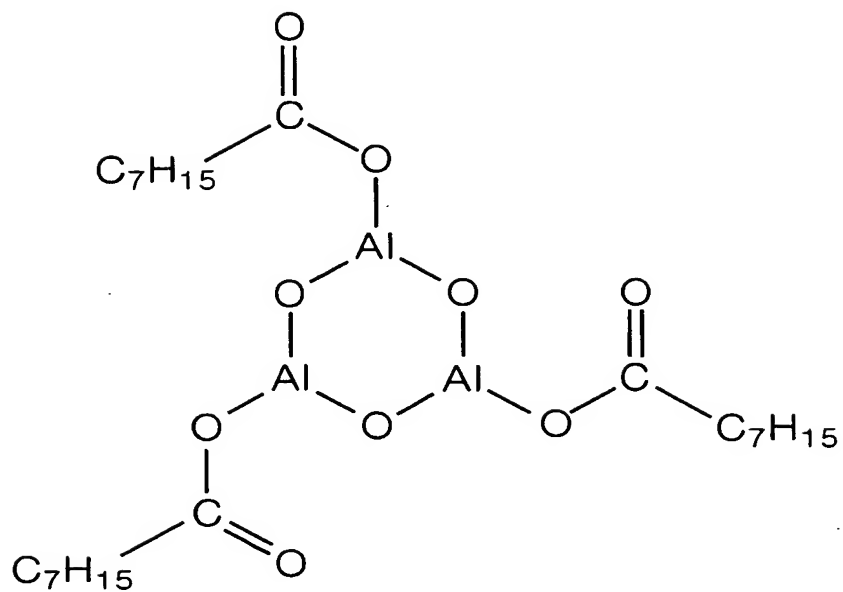
特開2002-33187号公報

【0008】

上記発明は、図3に示すように、ガラス基板32上に設けた、互いに対向する陽極電極35、陰極電極36間に有機EL素子の有機発光層34が挟持された発光部の構造を有している。前記有機発光層34は、ホール注入層34a、ホール輸送層34b、発光層兼電子輸送層34cの3層の積層構造である。また、前記有機発光層34がガラス基板32と、封止キャップ33とシール部38からなる気密容器内に設けられるとともに、気密容器内には捕水剤層37を設け、前記有機EL材料の積層体34を水分による汚染から防止している。前記捕水剤層37は有機金属化合物の薄膜で構成され、前記有機金属化合物は化学式(化3)(化4)(化5)で示される。

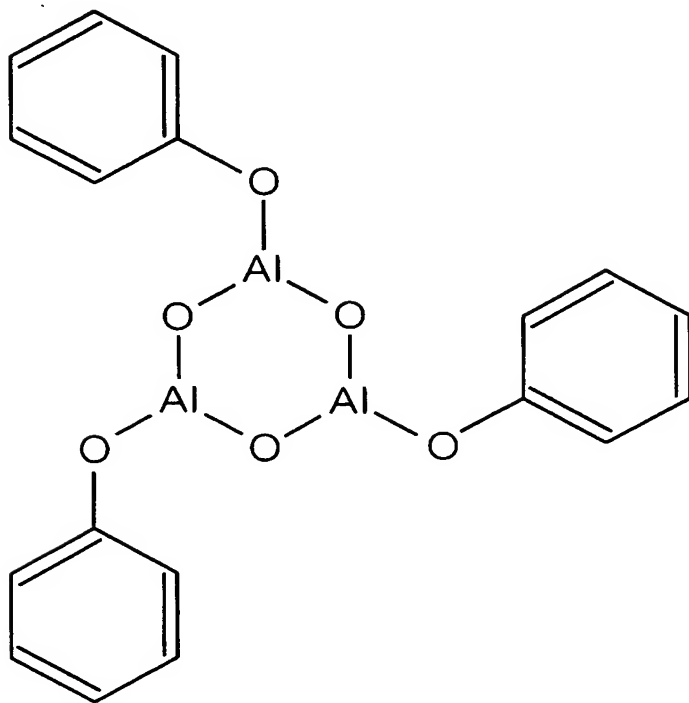
【0009】

【化3】



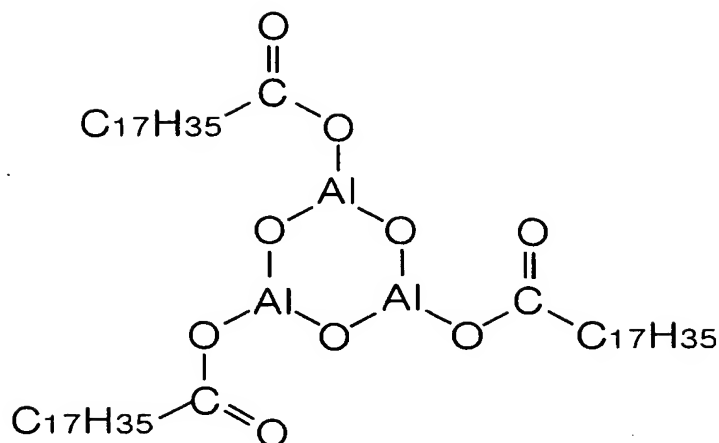
【0010】

【化4】



【0011】

【化 5】



【0012】

前記化学式（化3）（化4）（化5）で示される有機金属化合物は有機溶剤に可溶で実装時には液状であり、それを平面ガラス板からなる封止キャップ33の内側全面に塗布し、厚さ10 μ mの捕水膜を形成して捕水剤層37としていた。

【0013】

又前記化学式（化3）（化4）（化5）で示される有機金属化合物はガラス板33に深さ0.2～0.25mmの凹部をザグリ加工で形成したり、更に図4に示すように、金属製の封止キャップ43を用意し凹部49を形成し、前記凹部49の内側に捕水剤層47を形成することもできる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、図3に示す従来の平面ガラス板の封止キャップ33においては前記化学式（化3）（化4）（化5）で示される捕水剤層37を構成する有機金属化合物は、有機系の溶剤で希釈された溶液として塗布されることにより、膜状に形成される。しかし、従来の有機金属化合物の捕水剤は、炭化水素系の溶媒にはよく溶解するが、極性のある溶媒には溶解しにくかった。このために、極性溶媒であるブチルカルビトールやテルピネオールに溶解して使用するアクリル系ポリマーを溶かすことができず、前記アクリル系ポリマーを使用するスクリーン印刷方式で塗布することが困難であった。

【0015】

そこで、本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、極性溶媒にも溶解でき、スクリーン印刷方法で簡単に塗布することが出来る新規な捕水剤と、この捕水利を使用した薄型の有機EL素子を提供することを目的とするものである。

【0016】**【課題を解決するための手段】**

請求項1に記載された有機EL用捕水剤は、前記化学式（化1）で示される化合物を主成分とすることを特徴とする。

【0017】

請求項2に記載された有機EL用捕水剤は、請求項1記載の有機EL用捕水剤であって、前記捕水剤が前記化学式（化2）で示される有機金属化合物であることを特徴とする。

【0018】

請求項3に記載された有機EL素子は、有機EL発光部が配設されたガラス基板と、前記有機EL発光部を覆い、前記ガラス基板を封止する封止キャップからなる気密容器と、前記気密容器内に設けられた捕水剤を有する有機EL素子において、前記捕水剤が請求項1記載の前記化学式（化1）又は請求項2記載の前記化学式（化2）で示される化合物で構成されたことを特徴とする。

【0019】

請求項4に記載された有機EL素子は、請求項3記載の有機EL素子において、前記捕水剤が前記気密容器の内壁に膜状に形成されたことを特徴とする。

【0020】

請求項5に記載された有機EL素子は、請求項3記載の有機EL素子において、前記捕水剤が前記気密容器の内部の所定範囲に粉体の形態で設けられたことを特徴とする。

【0021】**【発明の実施の形態】**

図1は本発明による有機EL素子の実施の形態を示す側断面図であり、図2は各実施例の有機EL素子と捕水剤なしの比較例について点灯経過時間に対するダ

ークスポット径の増大を示すグラフである。

【0022】

図1に示すように、有機EL素子1は、絶縁性及び透光性を有する矩形状の板ガラスをガラス基板2としている。このガラス基板2の内側表面上には、透明性を有する導電材料により陽極5がパターン形成されている。前記透明性を有する導電材料として、例えばITO膜は、例えば真空蒸着法、スパッタ法等のPVD (Physical Vapor Deposition) 法によりガラス基板2の全面に成膜される。その後、フォトリソグラフィ法の手段により所望の形状にパターニングされ、陽極5を形成する。前記陽極5の一部は、引き出し電極としてのガラス基板2の端部まで引き出されて不図示の駆動回路に接続される。

【0023】

陽極5の上面には、例えば、分子線蒸着法、抵抗加熱法等のPVD法により、有機化合物材料の薄膜による有機EL層4が積層されている。図1の例における有機EL層4は、陽極5の上に数10nmの膜厚で形成された銅フタロシアニン (CuPc) からなるホール注入層4aと、該ホール注入層4aの上面に数10nmの膜厚で成膜されたBis ((N-(1-naphthyl)-n-phenyl)) benzidine (α -NPD) からなるホール輸送層4bと、該ホール輸送層4bの上面に数10nmの膜厚で成膜されたトリス (8-キノリノラト) アルミニウム (Alq3) からなる発光層兼電子輸送層4cの3層構造からなる。そして前記陽極5、有機EL層4及び後述する陰極6との5層構造からなる積層体により、発光部が形成されている。

【0024】

前記陰極6は図1に示すように、有機EL層4 (詳しくはAlq3) の上面に金属薄膜により形成されている。前記金属薄膜の材料は例えばAl、Li、Mg、In等の仕事関数の小さい金属材料単体やAl-Li、Mg-Ag等の仕事関数の小さい合金である。前記陰極6の膜厚は、例えば数10nm～数100nm (好ましくは50nm～200nm) の薄膜で形成される。陰極の一部は、ガラス基板2の端部まで引き出されて引き出し電極として不図示の駆動回路に接続される。

【0025】

一方、前記ガラス基板2に対面して矩形状の板ガラスからなる封止キャップ3を用意する。この封止キャップ3の外周部には、例えば紫外線硬化型接着剤等によるシール部が後述の封止工程で形成される。該シール部を残してその内側の封止キャップ3の内面には捕水剤層7が配設される。

【0026】

前記捕水剤層7を構成する捕水剤として前記(化1)に構造式を示す有機金属化合物を使用した。(化1)に示す有機金属化合物は、一般式で示すと $M(COOR_1)(COOR_2)(NR_3R_4)(NR_5R_6)$ であり、Co, Mn等の6配位数の金属Mにカルボキシル基の酸素と、アミンのアミノ基の窒素が配位した構造である。

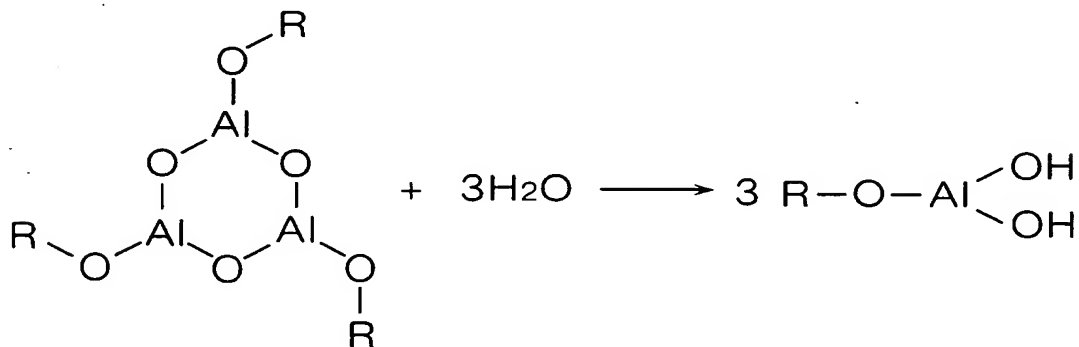
【0027】

本願発明に係る(化1)に示すような構造の金属錯体は次のようにして案出された。

従来例の(化3)に示す有機金属錯体の水分との反応は下記の化学式(化6)に示すような反応式で行なわれる。

【0028】

【化6】



【0029】

このように、金属錯体の環状の部分が開環して水分子と反応する。この反応は付加反応あるいは置換反応であり、水分子を化学吸着する。この反応機構を考察すると、金属錯体のAl-O結合の電荷は $\text{Al}^{d+}-\text{O}^{d-}$ のように分極している。

水分子は上記アルミニウムと酸素の結合を攻撃し、この結合を分解するように反応する。ここで、中心金属のアルミニウムと水との反応をし易くするためには、電荷の偏り、すなわち分極を大きくすること、また配位子の立体障害を小さくすることが考えられる。

【0030】

アルミニウム金属と酸素の分極を大きくするには、金属錯体に二つ以上の異なる配位子を用いて、分極を大きくすることが出来る。例えば、窒素分子を持つアミン系配位子は、電子を金属錯体に与えて窒素分子はプラスになる。また、カルボン酸をもつ配位子は、電子を吸引するので、金属をマイナスに分極する。よってこの金属錯体は大きな分極が生じ、ダイポールモーメントが形成される。

【0031】

以上の考察に基づき、水分子を化学吸着しやすい有機化合物として、前記化学式(化1)に示す分子構造の有機化合物を考案するに至ったものである。この有機化合物は、アミノ基とカルボキシル基をもつ有機分子がイオン結合とキレート結合により金属と化合物を形成している。

【0032】

又、前記(化1)に示す有機金属化合物の捕水剤としての性能はアミン配位子に影響されることが実験上わかった。代表的なアミン配位子のアミノ基の例としては、2, 2'-ビピリジル基(BPY)や1, 10-フェナントロリン基(PHEN)やピリジン基(PY)がある。

【0033】

又、脂肪族アミノアルコールの例としては、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン基(DEA)やメチルジエタノールアミン基(MDEA)やブチルジエタノールアミン基(BDEA)等が効果があった。

【0034】

さらに、脂肪族アミンの例としては、ジエチルアミン(DETA)、トリエチルアミン(TETA)、n-ブチルアミン(NBTA)等が効果があった。

【0035】

上記材料を捕水剤として使用する場合は、有機溶媒に溶解して塗布する。使用

することができる有機溶媒は、キシレン、トルエン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット等の炭化水素系、メタノール、エタノール、プロパノール、シクロヘキサノールなどのアルコール系、メチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、プロピルエーテル、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール等のエーテル系等があげられ、これらから選ばれた1種もしくは2種以上の有機溶媒が使用できる。

【0036】

このように本発明に係る前記(化1)に示す有機金属化合物の捕水剤によれば、塗布にあたって使用可能な溶媒は炭化水素系の有機溶媒に限られない。従って、スクリーン印刷法で被着する場合は、有機溶剤としてブチルカルビトール、テルピネオール等に溶解させることができる。バインダーとしてはエチルセルローズやヒドロキシプロピルセルローズなどのセルローズ系のポリマーが使用できる。又、ポリメタクリレート、ポリアクリルレートなどもポリマーとして使用できる。

【0037】

スクリーン印刷法以外の塗膜形成方法としては、スピナー法、スプレー法、ディスペンサー法、インクジェット法、ドクターベレード法、オフセット印刷法等がある。

【0038】

また、乾燥手段としては、オープン、真空オープン、ホットプレート、遠赤外線ベルト炉などがある。通常これらの乾燥手段は、乾燥窒素雰囲気中で行われる。

【0039】

封止工程は、水分を極力取り除いた不活性ガス(例えばドライ窒素)やドライエアによるドライ雰囲気において、矩形状の封止キャップ3の外周に例えば紫外線硬化樹脂による接着剤が封止部材8として塗布され、ガラス基板2と封止キャップ3が封止部材8により密封固着される。この封止キャップ3により、陽極5、有機EL層4及び陰極6が保護される。

【0040】

次に、本願発明に係る（化1）に示す有機金属化合物について本願発明者等が見出した捕水作用について説明する。

本願発明に係る（化1）に示す有機金属化合物は、置換反応により水分子を捕水する。即ち、有機EL容器内の水分が当該有機金属化合物と反応し、結果として（化1）に示す有機金属化合物1モルに対して2モルの水分子が反応して水酸化物を形成し、捕水が行なわれる。本願発明者等は、（化1）に示す有機金属化合物がかかる捕水作用を有しており、これが有機EL素子の捕水剤としての用途において十分な効果を示すものと初めて認識したものである。

【0041】

以下に（化1）に示す有機金属化合物の置換基Rの一例を示すが、（化1）の有機金属化合物の置換基Rはこれらのみに限られるものではない。

式中、R1, R2, R3, R4, R5, R6はそれぞれ独立に水素、炭素数1個以上のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、複素環基を示す。あるいはそれぞれの基の水素の少なくとも一部をハロゲン元素で置換した物でもよい。またR1, R2, R3, R4, R5, R6のそれぞれが連結されていても良い。また、ポリマーでも良い。

【0042】

中心金属Mは、配位数が6の金属であり、有機金属化合物の1例としてのコバルト金属を含む。

【0043】

アミン配位子（BPY）は2, 2'-ビピジル基であり、カルボキシル基に配位するR1, R2はそれぞれ独立していても、連結されていても良い。

【0044】

また、それぞれに水素、炭素数1個以上のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、複素環基、アシル基を示す化合物Co（COOR）2（BPY）の構造式は前記（化2）に示した。

【0045】

前記アシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピォル基、イ

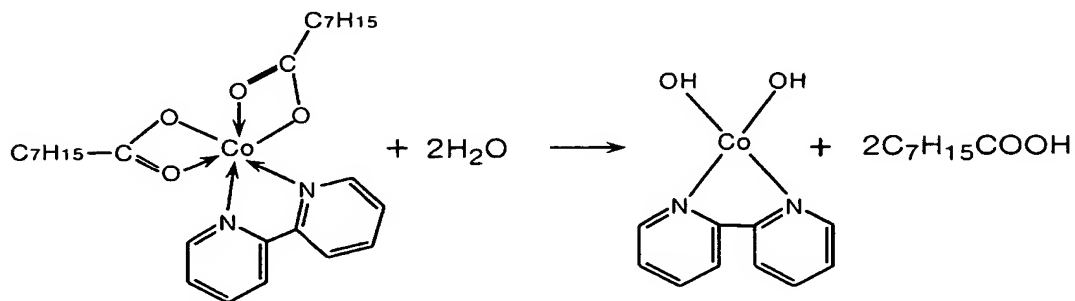
ソプチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ピバロイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、ダルタリル基、ポイル基、ピメロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、イソクロトノイル基、オレオイル基、エライドイル基、マレオイル基、フマアロイル基、シトラコノイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、グリコロイル基、ラクトイル基、グリセロイル基、タルトロノイル基、マロイル基、タルタロイル基、トロポイル基、ゼンジロイル基、サルチロイル基、アニソイル基、バニロイル基、ベラトロイル基、ピペロニロイル基、プロトカクテオイル基、ガロイル基、グリオキシロイル基、ピルボイル基、アセトアセチル基、メソオキサリル基、メソオキサロ基、オキササルアセチル基、オキササルアセト基、レブリノイル基、又はこれらのアシル基にフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが置換しても良い。

【0046】

前記(化2)に示す化合物を捕水剤として作用させると、水との反応式は下記化学反応式(化7)に示すとおりである。

【0047】

【化7】



【0048】

以上から、前記有機化合物は化学的に水分を捕水する捕水剤として有機EL素子において十分な作用効果があるものといえる。

【0049】

次に、本願発明に係る（化2）に示す有機金属化合物について本願発明者等が見出した捕水作用について説明する。

本願発明に係る（化2）に示す有機金属化合物は、加水分解により水分子を捕水する。即ち、有機EL層周辺の水分が有機金属化合物と反応してM-Oの結合すなわちC-Oが離れ、水分子のOHがCと結合して水酸化物が生じ、一方水分子のHがカルボキシル基と結合してRCOOHのカルボン酸が生じる。結果として（化2）に示す有機金属化合物1モルに対し2モルの水分子と反応して水酸化物を形成し、捕水が行なわれる。有機EL素子の捕水剤として使用できるという作用・効果を有するものと推慮されることから、本願発明者等は、（化2）に示す有機金属化合物がかかる捕水作用を有しており、これが有機EL素子の捕水剤としての用途において十分な効果を示すものと初めて認識したものである。

【0050】

【実施例】

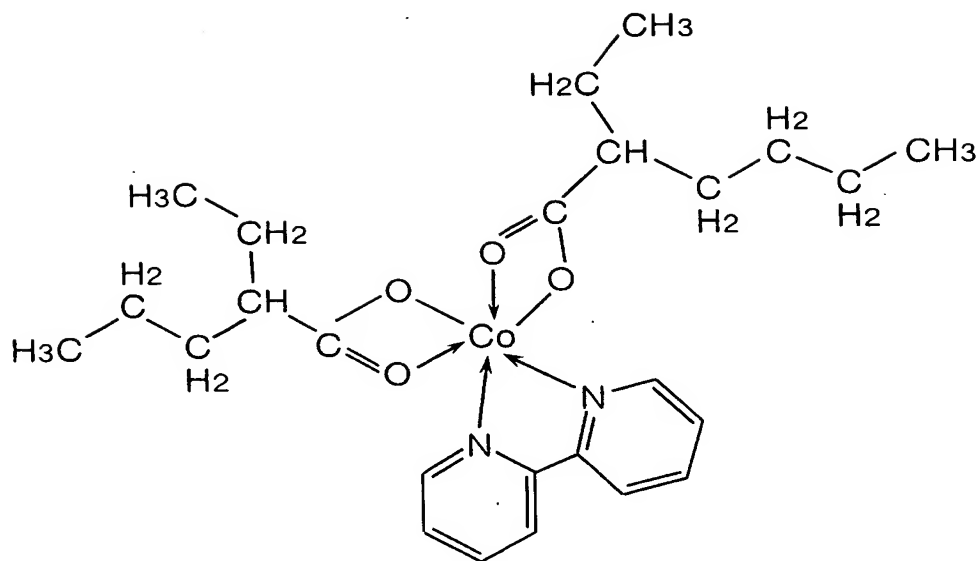
次に本発明の実施例と比較例を挙げさらに具体的に説明する。

1. 実施例1

化学式（化8）に実施例1に係る化合物Aを示す。

【0051】

【化8】



【0052】

化学式（化8）で示す化合物の合成は次のように行う。

2-エチルヘキサン酸をエタノールと水から再結晶させる。結晶をろ過した後、室温で真空乾燥する。再結晶した2-エチルヘキサン酸0.72g (0.005mol)と硫酸コバルト(II)七水和物0.7g (0.0025mol)を100mlのビーカーに入れる。さらに無水エタノールを20ml加える。加熱および攪拌を30分行なう。この溶液をセライトマットでろ過する。ろ液を100mlのビーカーに移す。また100mlのビーカーに再結晶したビピリジン0.39g (0.0025mol)を入れ、さらにエタノール100mlを加えて30分加熱攪拌する。この溶液を先程のろ液に加える。攪拌しながら還流を4時間行なう。その後、室温まで冷却する。溶液をエバポレータで濃縮し、析出した固形分をろ過した。この固形分をエタノールで洗浄した。さらに室温で真空乾燥を行なった。

次に窒素グローブボックス内で、得られた化合物A 0.5gをトルエン0.5gに溶解させた。これを10mlのガラスビンに入れ、栓をした。

【0053】

前記化合物Aを図1に示すような有機EL素子1に用いた。この有機EL素子

1は、矩形の板ガラスによるガラス基板2と、このガラス基板2に対面して設けたガラスの封止キャップ3がシール部の接着剤8により封止され密封容器を形成している。この密封容器の一部分であるガラス基板2の上には、透明性を有する導電材料として、ITO膜による陽極5を200nm、スパッタ法により全面に成膜した。更にフォトリソグラフィ法により所望の形状にパターンニングして陽極5を形成した。電極としての前記陽極5の一部は、ガラス基板2の端部まで引き出されて引き出し電極として不図示の駆動回路に接続している。

【0054】

前記ITO膜付きガラス基板を洗浄、乾燥後、真空蒸着装置にセットして10⁻⁶torrの真空度に排気した後、ホール注入層4aとして20nmの膜厚で銅フタロシアニン(CuPc)を前記陽極5の上面に蒸着形成する。さらに、前記ホール注入層4aの上面にホール輸送層4bとして30nmの膜厚でBis(N-(1-naphthyl)-n-phenyl)benzidine(α -NPD)を成膜して積層する。次に、発光層兼電子輸送層4cとして50nmの膜厚でトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)を成膜積層する。さらに、上部電極(陰極)としてAl-Li合金を共蒸着法により200nmの膜厚で積層して形成する。前記陰極の一部は、ガラス基板2の端部まで引き出されて不図示の駆動回路に接続される。

【0055】

次に、封止キャップ3は、矩形の板ガラスと、該板ガラス上の外周に設けたシール部と、該シール部の内側に設けた捕水手段で構成される。該捕水手段は前記シール部以外の塗布エリアに設けた捕水剤層から構成される。前記捕水剤は、前記(化8)で表される有機金属化合物の一つであるコバルト・アミン複合化合物ートルエン50wt%溶液を、水分を極力取り除いたドライエアによるドライ雰囲気中で印刷法、滴下法等の塗布法で塗布乾燥した。以上により捕水手段である透明な有機金属化合物膜が完成する。

【0056】

前記板ガラスの封止キャップにシール部となる紫外線硬化エポキシ樹脂8を塗布して乾燥させる。水分を極力取り除いたドライエアによるドライ雰囲気中にお

いて、前記有機EL発光層を形成したガラス基板と前記封止キャップを対向させて張り合わせ、紫外線を照射して硬化させることにより、厚さが $30\mu\text{m}$ のシール部により有機発光部を密封した。

【0057】

次に、密封後水分との反応を進めるために 100°C で1時間エージングのために加熱した。

【0058】

この有機EL素子の発光部について、 85°C 、湿度85%の環境での加速寿命試験を行い、ダークスポットの成長について顕微鏡観察したところ、図2に示すように初期 $1\mu\text{m}$ であったが、100時間経過後、捕水剤を用いない比較例に比べてダークスポット径の成長は極めて遅く、ほとんど成長していなかった。したがって、本発明の材料が有機EL用の捕水剤として十分機能を発揮していることが確認できた。

【0059】

尚、加速寿命試験の100時間は、加速をしない一般の寿命試験の数1000時間に相当すると思われる。

【0060】

図1に示すように、有機EL素子1の封止キャップ3は板ガラスの平板状であるが、これに限定するものではなく、外周のシール部が凸出して捕水手段を形成する部分が凹部になっている容器状の封止キャップの構造でもよい。

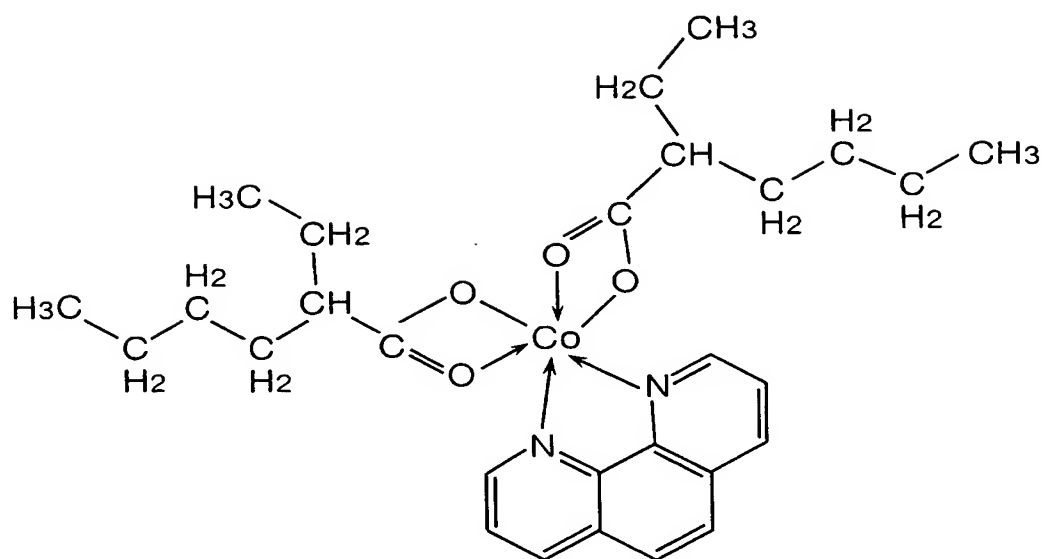
【0061】

2. 実施例2

本実施例では、実施例1の捕水剤のアミノ基を(BPY)から1,10-フェナントロリン基(PHEN)にかえた化合物Bを合成した。化合物Bの構造式を次の化学式(化9)に示す。

【0062】

【化9】



【0063】

化学式（化9）で示す化合物の合成は次のように行う。

2-エチルヘキサン酸をエタノールと水から再結晶させる。ろ過した後、室温で真空乾燥する。再結晶した2-エチルヘキサン酸0.72g (0.005mol)と硫酸コバルト(II)七水和物0.7g (0.0025mol)を100mlのビーカーに入れる。さらに無水エタノールを20ml加える。加熱および攪拌を30分行なう。この溶液をセライトマットでろ過する。ろ液を100mlのビーカーに移す。また100mlのビーカーに再結晶した1,10-フェナントロリンを0.45g (0.0025mol)を入れ、さらにエタノール100mlを加えて30分加熱攪拌する。この溶液を先程のろ液に加える。攪拌しながら還流を4時間行なう。その後、室温まで冷却する。溶液をエバポレータで濃縮し、析出した固形分をろ過した。この固形分をエタノールで洗浄した。さらに室温で真空乾燥を行なった。

次に窒素グローブボックス内で、得られた化合物B 0.5gをトルエン0.5gに溶解させた。これを10mlのガラスビンに入れ、栓をした。

【0064】

前記化合物Bを厚膜印刷法の一例であるスクリーン印刷法で有機EL素子に形

成した。構造は実施例 1 と同様であるので図 1 を使って本実施例を説明するが、ガラス基板 2 及びガラス基板上の有機発光部については実施例 1 と同様であるので、説明を省略する。

【0065】

捕水手段は、封止用キャップ用の板ガラスを洗浄後、真空蒸着装置に入れ、蒸着用マスクを用いて封止シールの内側部分に前記（化 9）で示すコバルト・アミン・カルボン酸複合化合物 25%、顔料（銅フタロシアニン）30%、合成樹脂 10%、乾性油 35% に調合した後、3 本ローラーで混連してペーストとし、このペーストをスクリーン印刷で封止用ガラス基板にパターン形成した後、乾燥させて形成した。

【0066】

この封止キャップ 3 をドライ窒素中において、150℃で20分間加熱して溶媒を揮発させた。乾燥後、封止キャップの周囲に紫外線硬化型のエポキシ接着剤を塗布し、素子基板と張り合わせ、紫外線を照射して硬化させた。その後、オーブンで100℃まで加熱し、素子内の水分を吸着させた。

【0067】

この有機 EL 素子の発光状態を顕微鏡を用いて観察した後、85℃・85%の高温高湿度雰囲気に入れ、加速寿命試験で捕水効果の確認を行った。100時間経過後、素子を取り出し同様に発光状態を顕微鏡を用いて観察した。その結果、図 2 に示すように実施例 1 と同様に非発光部（ダークスポット）の成長はほとんど見られず、この材料が捕水剤として十分機能していることが確認できた。

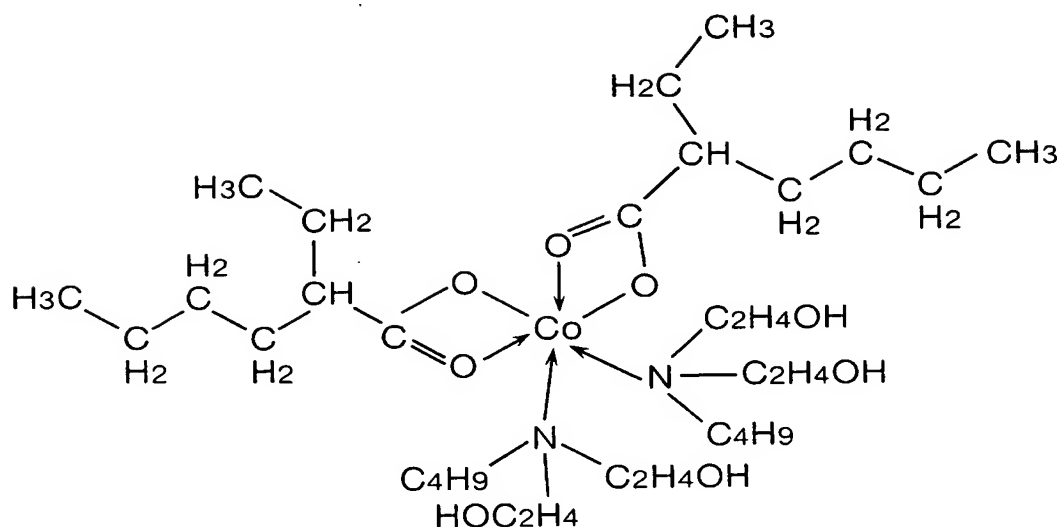
【0068】

3. 第3実施例

本実施例では、 $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2(\text{BDEA})_2$ （但し、BDEAはブチルジエタノールアミン基）で表されるコバルト・アミン・カルボン酸複合化合物（化合物 C）を捕水剤として使用した。化合物 C の構造式を次の化学式（化 10）に示す。なお、有機 EL 素子の構造は、ガラス基板 2 及びガラス基板上の有機発光部等については実施例 1 と同様であるので、説明を省略する。

【0069】

【化10】



【0070】

化合物Cの合成法を説明する。

2-エチルヘキサン酸をエタノールと水から再結晶させる。ろ過した後、室温で真空乾燥する。再結晶した2-エチルヘキサン酸0.72g (0.005mol)と硫酸コバルト(II)七水和物0.7g (0.0025mol)を100mlのビーカーに入れる。さらに無水エタノールを20ml加える。加熱および攪拌を30分行なう。この溶液をセライトマットでろ過する。ろ液を100mlのビーカーに移す。また100mlのビーカーに再結晶したブチルジエタノールアミンを0.81g (0.005mol)を入れ、さらにエタノール100mlを加えて30分加熱攪拌する。この溶液を先程のろ液に加える。攪拌しながら還流を4時間行なう。その後、室温まで冷却する。溶液をエバポレータで濃縮し、析出した固形分をろ過した。この固形分をエタノールで洗浄した。さらに室温で真空乾燥を行なった。

次に窒素グローブボックス内で、得られた化合物C 0.5gをトルエン0.5gに溶解させた。これを10mlのガラスビンに入れ、栓をした。

【0071】

この捕水剤を設けた有機EL素子の発光状態を顕微鏡を用いて観察した後、85℃・85%の高温高湿度雰囲気に入れ、加速寿命試験で捕水効果の確認を行っ

た。100時間経過後、素子を取り出し同様に発光状態を顕微鏡を用いて観察した。その結果、図2に示すように、実施例1と同様に非発光部（ダークスポット）の成長はほとんど見られず、この材料が捕水剤として十分機能していることが確認できた。

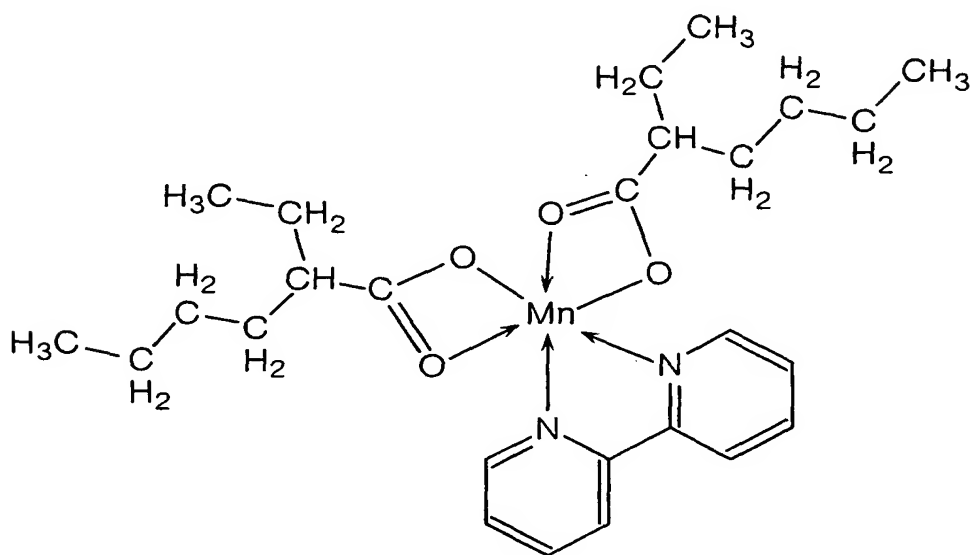
【0072】

4. 実施例4

本実施例は $Mn(C_7H_{15})_2(BPY)$ （但し、BPYは2,2'-ビピリジル基）で表されるマンガン・アミン・カルボン酸複合化合物（化合物D）を捕水剤として使用した。化合物Dの構造式を次の化学式（化11）に示す。

【0073】

【化11】



【0074】

化合物Dの合成法を説明する。

2-エチルヘキサン酸をエタノールと水から再結晶させる。ろ過した後、室温で真空乾燥する。再結晶した2-エチルヘキサン酸0.72g（0.005mol）と硫酸コバルト（II）五水和物0.6g（0.0025mol）を100mlのビーカーに入れる。さらに無水エタノールを20ml加える。加熱および攪拌を30分行なう。この溶液をセライトマットでろ過する。ろ液を100mlの

ビーカーに移す。また100mlのビーカーに再結晶したビピリジンを0.39g (0.0025mol)を入れ、さらにエタノール100mlを加えて30分加熱攪拌する。この溶液を先程のろ液に加える。攪拌しながら還流を4時間行なう。その後、室温まで冷却する。溶液をエバポレータで濃縮し、析出した固形分をろ過した。この固形分をエタノールで洗浄した。さらに室温で真空乾燥を行なった。

次に窒素グローブボックス内で、得られた化合物D 0.5gをトルエン0.5gに溶解させた。これを10mlのガラスビンに入れ、栓をした。

【0075】

ITO膜付きガラス基板を洗浄、乾燥後、真空蒸着装置にセットして 10^{-6} torrの真空度に排気した後、ホール注入層4aとして20nmの膜厚で銅フタロシアニン(CuPc)を前記陽極5の上面に蒸着形成する。さらに、前記ホール注入層4aの上面にホール輸送層4bとして30nmの膜厚でBis(N-1-naphthyl-n-phenyl)benzidine(α -NPD)を成膜して積層する。次に、発光層兼電子輸送層4cとして50nmの膜厚でトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq₃)を成膜積層する。さらに、上部電極(陰極)としてAl-Li合金を共蒸着法により200nmの膜厚で積層して形成する。前記陰極の一部は、ガラス基板2の端部まで引き出されて不図示の駆動回路に接続される。

【0076】

次に、封止キャップ3は、矩形の板ガラスと、該板ガラス上の外周に設けたシール部と、該シール部の内側に設けた捕水手段で構成される。該捕水手段は前記シール部以外の塗布エリアに設けた捕水剤層から構成される。前記捕水剤は、前記(化11)で表される有機金属化合物Dのトルエン50wt%溶液を、水分を極力取り除いたドライエアによるドライ雰囲気中で印刷法、滴下法等の塗布法で塗布乾燥した。以上により捕水手段である透明な有機金属化合物膜が完成する。

【0077】

前記板ガラスの封止キャップにシール部となる紫外線硬化エポキシ樹脂8を塗布して乾燥させる。水分を極力取り除いたドライエアによるドライ雰囲気中にお

いて、前記有機EL発光層を形成したガラス基板と前記封止キャップを対向させて張り合わせ、紫外線を照射して硬化させることにより、厚さが $30\mu\text{m}$ のシール部により有機発光部を密封した。

【0078】

次に、密封後水分との反応を進めるために 100°C で1時間エージングのために加熱した。

【0079】

この有機EL素子の発光部について、 85°C 、湿度85%の環境での加速寿命試験を行い、ダークスポットの成長について顕微鏡観察したところ、図2に示すように初期 $1\mu\text{m}$ であったが、100時間経過後、捕水剤を用いない比較例に比べてダークスポット径の成長は極めて遅く、ほとんど成長していなかった。したがって、本発明の材料が有機EL用の捕水剤として十分機能を発揮していることが確認できた。

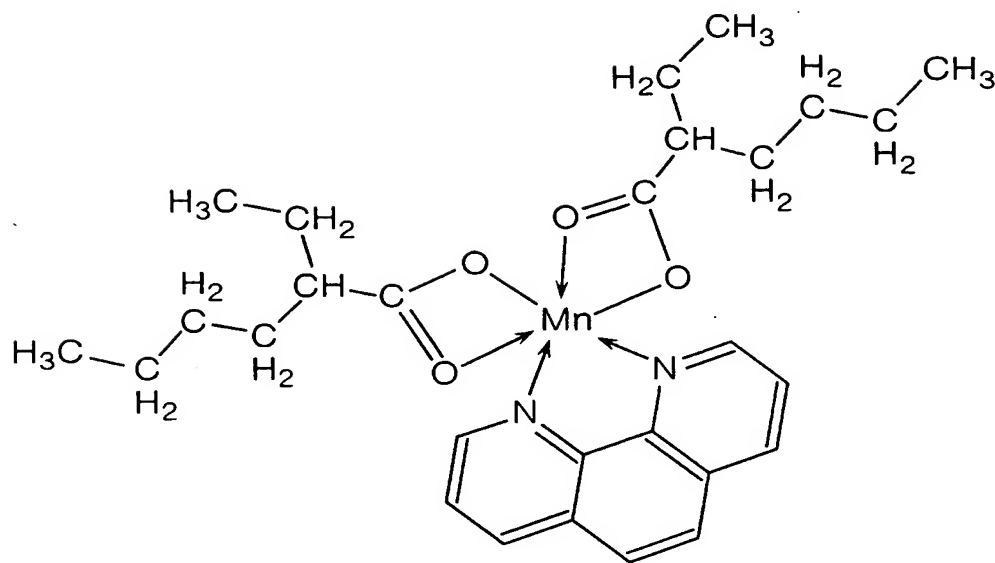
【0080】

5. 実施例5

本実施例は $\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2(\text{PHEN})$ (但し、PHENは1, 10-フェナントロリン) で表されるマンガン・アミン・カルボン酸複合化合物 (化合物E) を捕水剤として使用した。化合物Eの構造式を次の化学式 (化12) に示す。有機EL素子構造は、ガラス基板2及びガラス基板上の有機発光部等については実施例1と同様であるので、説明を省略する。

【0081】

【化12】



【0082】

化合物Eの合成法を説明する。

2-エチルヘキサン酸をエタノールと水から再結晶させる。ろ過した後、室温で真空乾燥する。再結晶した2-エチルヘキサン酸0.72 g (0.005 mol) と硫酸マンガン (II) 五水和物0.6 g (0.0025 mol) を100 ml のビーカーに入れる。さらに無水エタノールを20 ml 加える。加熱および攪拌を30分行なう。この溶液をセライトマットでろ過する。ろ液を100 ml のビーカーに移す。また100 ml のビーカーに再結晶した1,10-フェナントロリンを0.45 g (0.0025 mol) を入れ、さらにエタノール100 ml を加えて30分加熱攪拌する。この溶液を先程のろ液に加える。攪拌しながら還流を4時間行なう。その後、室温まで冷却する。溶液をエバポレータで濃縮し、析出した固形分をろ過した。この固形分をエタノールで洗浄した。さらに室温で真空乾燥を行なった。

次に窒素グローブボックス内で、得られた化合物E 0.5 g をトルエン0.5 g に溶解させた。これを10 ml のガラスビンに入れ、栓をした。

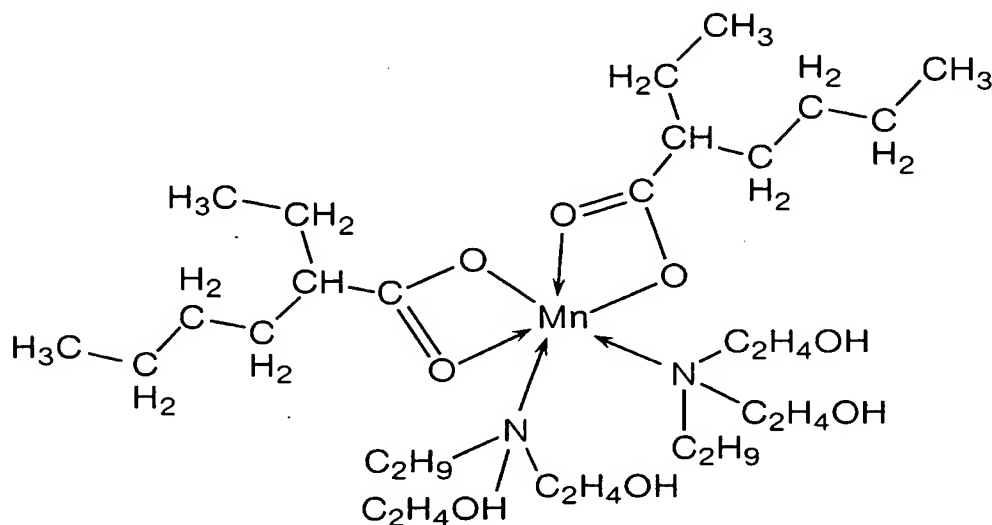
【0083】

6. 実施例6

本実施例は $\text{Mn}(\text{C}_7\text{H}_{15})_2$ (BDEA) (但し、BDEAはブチルジエタノールアミン) で表されるマンガン・アミン・カルボン酸複合化合物 (化合物F) を捕水剤として使用した。化合物Fの構造式を次の化学式 (化13) に示す。有機EL素子構造は、ガラス基板2及びガラス基板上の有機発光部等については実施例1と同様であるので、説明を省略する。

【0084】

【化13】



【0085】

化合物Fの合成法を説明する。

2-エチルヘキサン酸をエタノールと水から再結晶させる。ろ過した後、室温で真空乾燥する。再結晶した2-エチルヘキサン酸0.72g (0.005mol) と硫酸マンガン (II) 五水和物0.6g (0.0025mol) を100mlのビーカーに入れる。さらに無水エタノールを20ml加える。加熱および攪拌を30分行なう。この溶液をセライトマットでろ過する。ろ液を100mlのビーカーに移す。また100mlのビーカーに再結晶したブチルジエタノールアミンを0.81g (0.005mol) を入れ、さらにエタノール100mlを加えて30分加熱攪拌する。この溶液を先程のろ液に加える。攪拌しながら還流を4時間行なう。その後、室温まで冷却する。溶液をエバポレータで濃縮し、析出した固形分をろ過した。この固形分をエタノールで洗浄した。さらに室温で真

空乾燥を行なった。

次に窒素グローブボックス内で、得られた化合物 F 0.5 g をトルエン 0.5 g に溶解させた。これを 10 ml のガラスビンに入れ、栓をした。

【0086】

7. 比較例

捕水手段を設けない点において相違するが、その他の点は実施例 1 と同様な構造である有機 EL 素子を形成した。

この有機 EL 素子の発光状態を顕微鏡を用いて観察した後、85℃・85%の高温高湿度雰囲気に入れ、加速寿命試験で捕水効果の確認を行った。100時間経過後、素子を取り出し同様に発光状態を顕微鏡を用いて観察した。その結果、図 2 に示すように、非発光部（ダークスポット）は大きくすでに 50 μ m 以上に成長しており顕微鏡を使わない目視でも観察できるほどであった。

【0087】

【発明の効果】

本発明によれば、以上説明したように（化 1）で示す有機化合物を捕水剤として封止キャップ内に設けたので、以下のような効果が得られる。

①（化 1）で示す有機化合物を捕水剤として使用することによりダークスポットの成長がおさえられて、有機 EL 素子の寿命を大きく改善できた。

【0088】

②本発明の捕水剤は極性溶媒にも溶解するので、ペースト化して印刷法で塗布することが出来作業性が大きく改善できる。

【0089】

③本発明の封止キャップがガラス基板と同じガラス材料で構成できるのでシール部を接着する接着剤の選定が容易になり信頼性が上がるという産業上大きな効果がある。

【0090】

④捕水剤を印刷法で塗布できるので捕水剤を設けるために封止キャップの板ガラスに捕水剤用の凹部を加工する必要がなく、型やマスクなど必要がないばかりでなく、廃棄物の削減にも効果がある。

【0091】

⑤捕水剤層と発光部を非常に近接してパターン形成できるので捕水効果が有効に働くと共に、パッケージ内の空間を小さくすることが出来、その結果としてパッケージ内に取り込まれる水分量も少なくなり、優れた捕水効果を有する有機EL素子を提供することが可能となる。

【0092】

⑥封止キャップを通して発光部を観察するトップエミッション型の有機EL素子の場合には、捕水層をカラーフィルターとして作用させることにより簡単な構成でカラー有機EL素子が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による実施の形態を示す側断面図。

【図2】

本発明の実施例及び比較例のダークスポットの成長を示すグラフ。

【図3】

従来例を示す側断面図。

【図4】

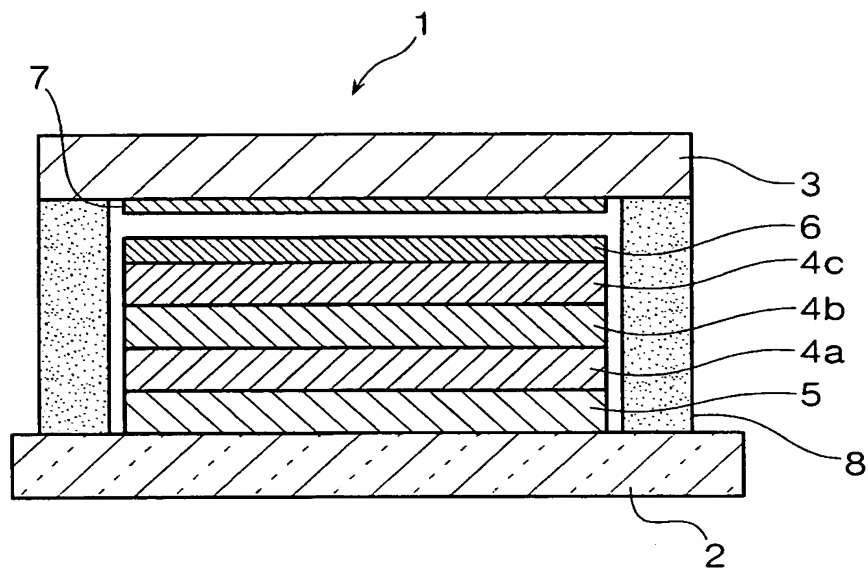
従来例を示す側断面図。

【符号の説明】

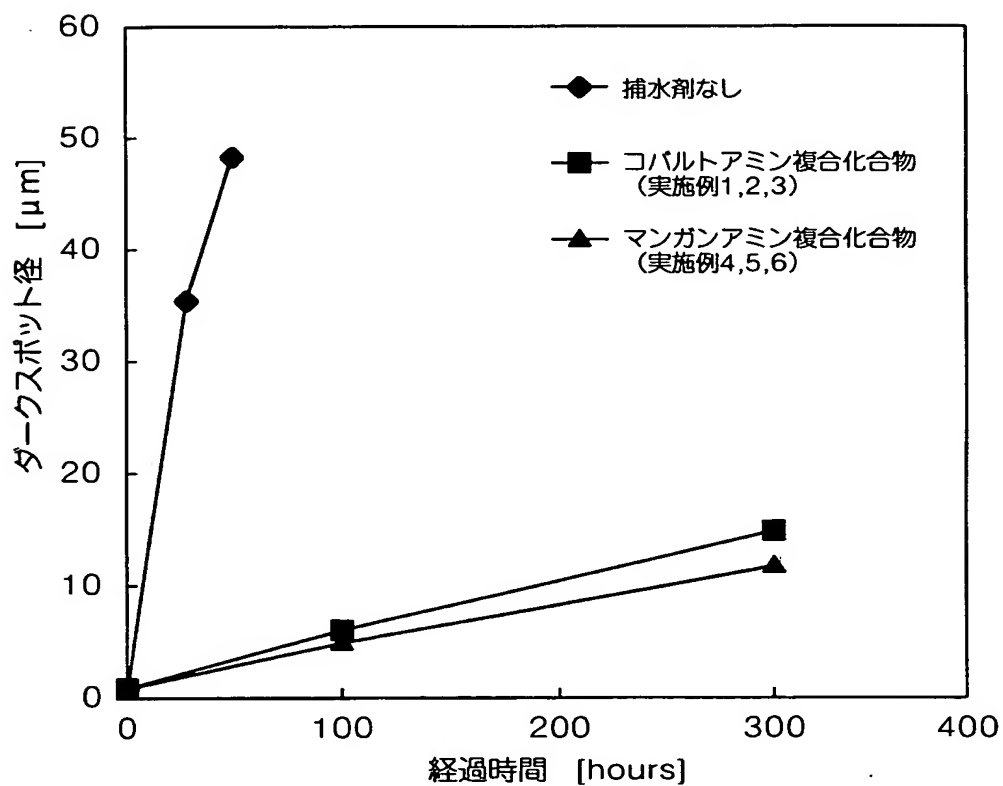
- 1、31、41…有機EL素子
- 2、32、42…ガラス基板
- 3、33、43…封止キャップ
- 4、34、44…有機EL層
- 5、35、45…陽極
- 6、36、46…陰極
- 7…捕水手段
- 8、38、48…接着剤
- 49…凹部
- 50…シート状の蓋

【書類名】 図面

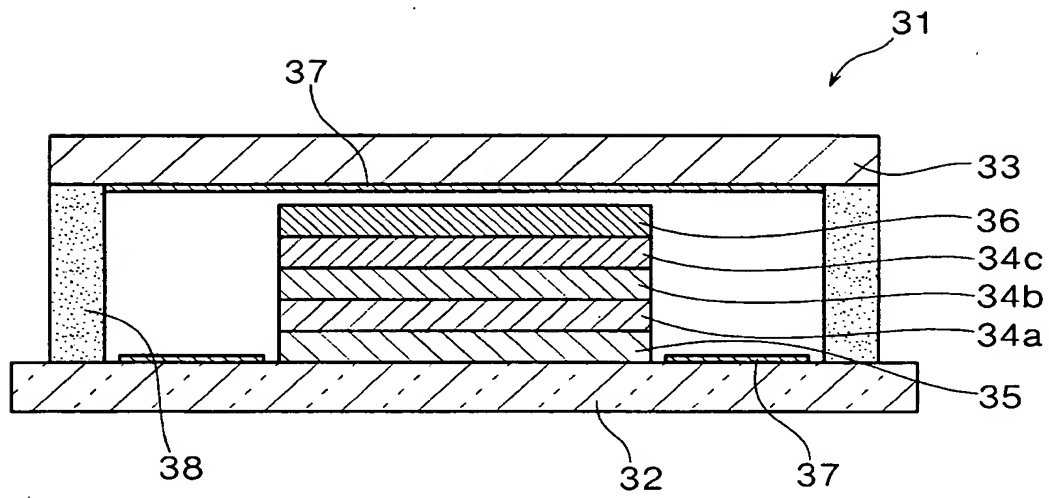
【図1】



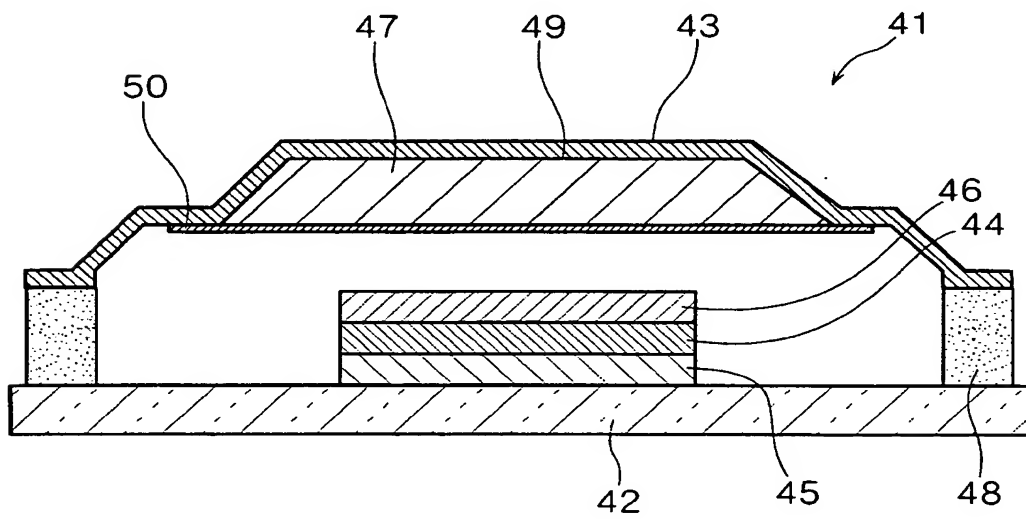
【図2】



【図 3】



【図 4】



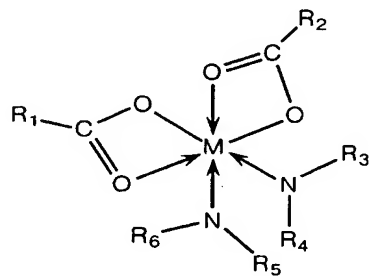
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 極性溶媒に溶解でき、スクリーン印刷方法で簡単に塗布出来る新規な捕水剤と、この捕水剤を使用して長期にわたって安定した発光特性を維持しうる薄型の有機EL素子を提供する。

【解決手段】 捕水剤として下記化合物を有機EL素子に用い、ダークスポットの成長を抑える。

【化1】



(式中、R₁ , R₂ , R₃ , R₄ , R₅ , R₆はそれぞれ独立に水素、炭素数1個以上のアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、複素環基であるか、又は前記各基の水素の少なくとも一部をハロゲン元素で置換した物であり、中心金属Mは配位数が6の金属である。) この有機化合物を捕水剤として使用することによりダークスポットの成長がおさえられて、有機EL素子の寿命が改善される。

特願 2 0 0 2 - 2 6 7 1 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 0 1 8 1 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

千葉県茂原市大芝 6 2 9

氏 名

双葉電子工業株式会社